

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-038644

(43)Date of publication of application : 12.02.1999

(51)Int.Cl.

G03F 7/38  
G03F 7/039  
H01L 21/027

(21)Application number : 09-191206

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 16.07.1997

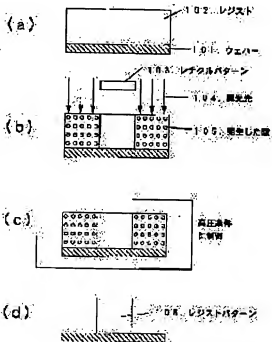
(72)Inventor : HASHIMOTO SHUICHI

## (54) PRODUCTION OF SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a satisfactory resist shape free from a T shape by carrying out the post-exposure baking (PEB) of a chemical amplification type resist film under elevated pressure.

SOLUTION: A chemical amplification type resist film formed on a substrate is exposed, heated and developed to form a resist pattern. That is, a resist film 102 is formed on a wafer 101 and patternwise exposed with KrF excimer laser light 104 through a reticle pattern 103, PEB is carried out under 2 atm pressure with a variable-pressure hermetically sealed hot plate and then development is carried out to obtain the desired resist pattern 106. Since the PEB is carried out under elevated pressure, the evaporation of an acid 105 in the PEB can be suppressed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.07.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3031303

[Date of registration]

10.02.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(51) IntCl<sup>6</sup>  
 G 0 3 F 7/38  
 7/039  
 H 0 1 L 21/027

識別記号  
 5 1 1  
 6 0 1

F I  
 G 0 3 F 7/38 5 1 1  
 7/039 6 0 1  
 H 0 1 L 21/30 5 6 8

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-191206

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月16日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社  
 東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 橋本 修一

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

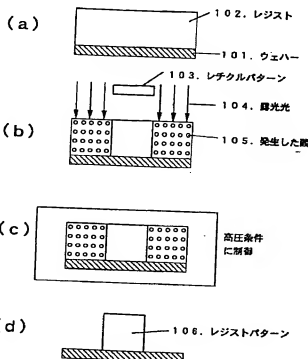
(74) 代理人 弁理士 若林 忠 (外4名)

(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 化学増幅系レジストにおいて、T型レジスト形状を解消し、良好なパターン形状を得ることのできるレジストパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 基板上に形成された化学増幅系レジスト膜を露光する工程と、前記レジスト膜を加熱処理する工程と、前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程をこの順序で実施するレジストパターン形成方法において、前記レジスト膜の加熱処理を通常の気圧よりも高い圧力で行う。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に形成された化学増幅系レジスト膜を露光する工程と、前記レジスト膜を加熱処理する工程と、前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程をこの順序で実施するレジストパターン形成方法において、前記レジスト膜の加熱処理を通常の気圧よりも高い圧力下で行うことを特徴とする化学増幅系レジストパターン形成方法。

【請求項 2】 請求項 1 記載の化学増幅系レジストパターン形成方法において、加熱処理時の気圧は、加熱処理により蒸発する酸の量が加熱処理前の酸の量の 10% 以下になるような圧力であることを特徴とする化学増幅系レジストパターン形成方法。

【請求項 3】 請求項 1 記載の化学増幅系レジストパターン形成方法において、加熱処理時の気圧が使用される酸の蒸気圧の 10 倍以上であることを特徴とする化学増幅系レジストパターン形成方法。

【請求項 4】 半導体装置の製造の際用いるレジストパターンの形成が、請求項 1 記載の化学増幅系レジストパターン形成方法によって行なわれることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 5】 半導体装置の製造の際用いるレジストパターンの形成が、請求項 2 記載の化学増幅系レジストパターン形成方法によって行なわれることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 6】 半導体装置の製造の際用いるレジストパターンの形成が、請求項 3 記載の化学増幅系レジストパターン形成方法によって行なわれることを特徴とする半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は半導体装置の製造方法に関し、特にその際のリソレジストパターンの形成法に関する。詳しくは、半導体基板上に形成されたフォトリソレジスト膜を所望の半導体集積回路パターンに描かれたレチクルまたはマスクを通して露光し、露光後加熱処理後、現像液を用いて現像してフォトリソレジストパターンを形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 DRAM に代表される半導体集積回路の集積度は上昇の一途を辿り、これに伴い半導体基板上に回路パターンを形成する光リソグラフィ工程では高い解像度が要求されている。そのため、露光光の短波長化が進められており、設計ルール 0.3  $\mu\text{m}$  以下の光リソグラフィにおいては、遠紫外光（波長 0.248  $\mu\text{m}$ 、0.193  $\mu\text{m}$  等）が用いられている。そのレジストとしては、それまでの g 線（0.436  $\mu\text{m}$ ）あるいは i 線（0.365  $\mu\text{m}$ ）リソグラフィで用いられていたノロック樹脂系のレジストでは、ノロック系樹脂の光吸収率が相当大きくてレジスト形状の垂直性が悪

く使用できないことから、新たに化学増幅系レジストが考案されて実用化されつつある。

【0003】 化学増幅系レジストとは、露光することにより感光剤から酸が生成し、この酸が加熱処理によって拡散して触媒として作用し、レジスト材料の主成分であるベース樹脂を分解したりその分子構造を変えることにより現像液に対するその溶解性を増大、つまりレジストを可溶化させるレジストであり、ベース樹脂、露光により酸を発生する光酸発生剤、及び触媒酸反応によって現像液に対する溶解性が変化する反応基をその分子中に有する化合物からなっている。本レジストは酸の触媒反応を利用して、空気中に含まれる塩基性不純物、たとえば空気中の微量なアンモニアとか、壁の塗料に用いられるエチレンジアミンや疎水化処理に用いられるヘキサメチルジシランから発生するアミン等の塩基性物質がレジスト表面付近の酸と接触して酸が失活し、レジスト表面付近の酸濃度が減少することによって酸の触媒反応が抑制され、レジストの十分な可溶化反応が進行せず表面が鹽溶化し、いわゆる T 型レジスト形状が生じ、光リソグラフィーの解像性、焦点深度、寸法精度が損なわれるという問題がある。

【0004】 塩基性不純物による酸の失活を防ぐ方法としては、従来からいくつかの方法が提案されており、たとえば露光後加熱（Post Exposure Bake；以下 PEB）処理の雰囲気を入活性ガスに置換し酸失活を防止する方法（特開平 4-369211）、パターン露光から現像までをガス不純物の無い雰囲気で行う方法（特開平 6-140299）、あるいは塗布現象機にケミカルフィルターを取り付けることによりアンモニア濃度 1ppb 以下で PEB 処理、現像を行うことにより酸失活を防ぐ方法（特開平 7-142312）が挙げられる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、T 型レジスト形状は上記した塩基性不純物による酸の失活以外の理由でも起る。ある化学増幅系レジストを、ケミカルフィルターによる塩基性不純物の無い環境制御を行いながら、従来のパターン形成法に従ってパターンを形成した場合の手順と結果を、模式断面図として図 3 に示す。ウエハ 301 上に化学増幅系レジスト膜 302 を形成し（図 3（a））、レチクルパターン 303 を用いてレーザ光 304 にてパターン露光を行った（図 3（b））。305 はその際レジスト中に発生した酸を模式的に示す。その後 PEB 処理を行った（図 3（c））。つまり現像処理を行ったところ、図 3（d）に示すように、得られるレジストパターン 306 は T 型形状となった。

【0006】 レジスト膜中の酸濃度を指示薬による吸光度法にて PEB 処理前後で測定した結果、PEB 処理により酸の量が約 40% 減少していることが判明し、この T 型形状は PEB 処理による酸の蒸散によって引き起こされたことが分かった。図 3（c）中に示す 307

は、その PEB 処理に起因する蒸散した酸を模式的に示す。

【0007】すなわち、従来の塩基性不純物による酸の失活を防ぐ方法だけでは、完全に表面難溶化層の形成を防止することはできない。それは、PEB 処理中の酸の蒸散によって表面付近の酸濃度が低下した場合でも表面難溶化層が形成されるためである。特に微細パターン形成に対しては、このような表面難溶化層に起因するレジストパターンの形状劣化、解像性の劣化は致命的である。従って、酸の蒸散を防ぐあるいは減少させることが必須である。

【0008】本発明の目的は、化学増幅系レジスト特有のレジスト表面での酸の蒸散に起因する表面難溶化層の形成を抑え、現像後のレジストパターンが T 型形状になることを防止するレジストパターン形成方法を提供することである。これにより、矩形形状のレジストパターンを得ることができ、解像性、焦点深度、寸法精度が向上し、半導体デバイスの高集積化を可能にすることが可能となる。

【0009】本発明はまた、このような化学増幅系レジストのパターン形成方法によりレジストパターンを形成する半導体装置の製造方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の化学増幅系レジストパターン形成方法は、基板上に形成された化学増幅系レジスト膜を露光する工程と、前記レジスト膜を加熱処理する工程と、前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程をこの順序で実施するレジストパターン形成方法において、前記レジスト膜の加熱処理を通常の気圧よりも高い圧力で行うことを特徴とする化学増幅系レジストパターン形成方法である。

【0011】本発明の半導体装置の製造方法は、その製造の際用いるレジストパターンの形成が、上記した化学増幅系レジストパターン形成方法によって行なわれることを特徴とする半導体装置の製造方法である。

【0012】本発明によれば、PEB 処理すなわち基板上に形成された化学増幅系レジスト膜の露光後加熱処理を通常より高圧で行うことにより、PEB 処理中に生じる酸の蒸散を減少させる事ができ、レジスト表面付近での酸濃度の減少による表面難溶化層の生成を防ぐことができる。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の方法の好ましい実施の形態に於いて、レジスト膜の PEB 処理時の気圧は、加熱により蒸散する酸の量が加熱処理前の酸の量の 10% 以下になるような圧力であることが好しく、あるいは該 PEB 処理時の気圧が、使用される酸の蒸気圧の 10 倍以上であることが好ましい。

【0014】PEB 処理時の上記好ましい気圧の絶対圧

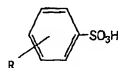
としての値は、露光の際発生する酸の種類によってその蒸気圧が異なり、また PEB 処理前の酸の量も変わるので一概に云えないが、絶対圧で 2 気圧以上の圧力の下で PEB 処理を行うのが一般的に好ましい。

【0015】

【実施例】以下に本発明の実施例を、図面を参照しながら説明する。尚、実施例に於いて、レジストは  $\alpha$ -ブチルカルボニル (tBOC) 保護型ポリヒドロキシチレン樹脂、露光により下記式 (1) :

【0016】

【化 1】



の芳香族スルホン酸を生成する光酸発生剤、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 溶液からなる化学増幅系レジストを用いて実験をおこなった。

【0017】実施例 1

本実施例では本発明のレジストパターン形成工程について説明する。図 1 (a) に示すようにウェハ 101 上にレジスト膜 102 を形成し、図 1 (b) の様にレチクルパターン 103 を用いて K<sub>2</sub>F<sub>8</sub> エキシマレーザ光にてパターン露光を行った。その後、図 1 (c) に示すように、圧力可変の密閉されたホットプレートにて PEB 処理を行った。つづいて、現像処理を行い、図 1 (d) に示される所望のレジストパターンを得た。

【0018】本実施例では、前記の化学増幅系レジストを使用して、PEB 処理時の圧力を 2 atm で行ったところ、T 型形状が半減した。このことから PEB 処理を高圧で行うことで T 型形状の程度を減少させることができることが分かった。

【0019】実施例 2

本実施例では本発明の好ましい実施の形態に於けるレジスト膜の PEB 処理時の気圧に関して説明する。本実施例では、前記の化学増幅系レジストを使用した場合について PEB 処理時の気圧を絶対圧で 1、2、4 atm と変化させ、それぞれの気圧での酸の蒸散量を指示薬による吸光度法で求めた。その結果を図 2 に示す。図 2 から気圧が高くなるほど酸の蒸散が抑制されることが分かった。また、それに伴い、パターン形状も T 型形状から矩形形状に変わっていった。PEB 処理を 4 気圧で行った場合、酸の蒸散量は 10% 程度と完全に抑えることはできなかったが、T 型でない良好なパターン形状を得ることができた。

【0020】この芳香族スルホン酸の PEB 温度 (100℃) での蒸気圧を測定した結果、約 300 mmHg であることが分かった。4 atm は 3040 mmHg であることから、この酸の場合酸の蒸気圧の 10 倍程度以上

の圧力下でPEB処理を行えば酸の蒸散量を10%以下に抑制でき、T型形状のない良好なパターン形状が得られることが分かった。

【0021】以上、実施例1、2では樹脂としてt-ブトキシカルボニル(tBOC)保護型ポリヒドロキシチレン、酸として芳香族スルホン酸、および溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)からなる化学増幅系レジストを用いた場合について説明したが、本発明の対象となる化学増幅系レジストの構成成分は勿論これに限るものではない。そして、対象となる化学増幅系レジストが相違すれば、露光により生成する酸の種類が相違するケースが当然あり、その酸のPEB温度での蒸気圧も相違するので、その場合、PEB処理により蒸散する酸の量をPEB処理前の酸の量の10%以下になるようにするために要求されるPEB処理時の圧力の数値、またはその酸の蒸気圧の10倍以上にするために必要なPEB処理時の圧力の数値も、それぞれのケースに応じて相違するので、上記した実施例1及び2中の圧力の具体的数値およびこれに関連する図2に於ける横軸の外気圧の数値は、すべてこれら2つの実施例に於いて使用した特定の化学増幅系レジストに関する具体的数値と理解されるべきで、本発明の対象となる化学増幅系レジストの種類が相違すれば、圧力の具体的数値も相違することをここに言及しておく。

【0022】

【発明の効果】以上説明した様に本発明の化学増幅系レ

ジストのパターン形成方法は、PEB処理時の酸の蒸散を減少させる事ができ、T型形状のない良好なパターン形状を得ることができ、化学増幅系レジストの解像性能を向上させることができる。また、これにより、工業的に歩留りのよい、安定した半導体装置の製造につながるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1のレジストパターン形成工程を説明するための模式的断面図で、(a)はウェハー上にレジストを形成したところ、(b)はパターン露光を行ったところ、(c)は加圧PEB処理を行ったところ、(d)は得られたレジストパターンを示す。

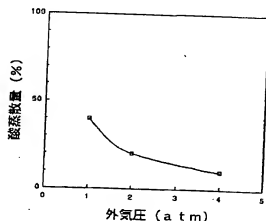
【図2】本発明の実施例2に於けるPEB処理時の外気圧と酸蒸散量との関係を示すグラフである。

【図3】従来のレジストパターン形成法の工程と結果を示す模式的断面図で、(a)はウェハー上にレジストを形成したところ、(b)はパターン露光を行ったところ、(c)はPEB処理を行ったところ、(d)は得られたレジストパターンを示す。

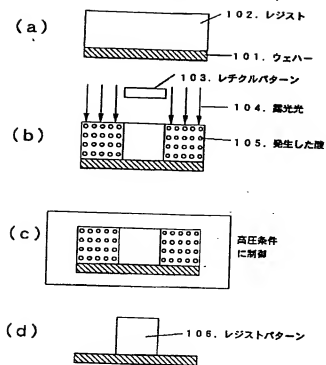
【符号の説明】

101、301	ウェハー
102、302	レジスト
103、303	レチクルパターン
104、304	露光光
105、305	露光により発生した酸
106、306	レジストパターン
307	PEB処理により蒸散した酸

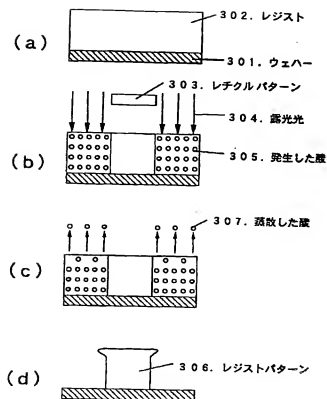
【図2】



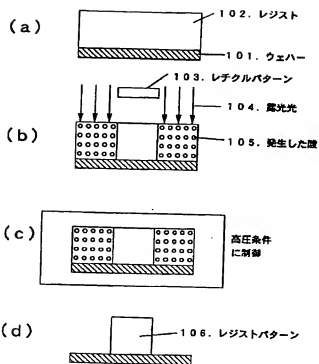
【図 1】



【図 3】



【図 1】



【図 3】

